

**PRODUCTION OF HYDROGENATED POLYMER**

**Publication number:** JP58005304  
**Publication date:** 1983-01-12  
**Inventor:** MORITA HIDEO; FUKAWA ISABUROU; HIRAI HIDEFUMI  
**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND  
**Classification:**  
- **International:** *C08F8/00; C08F8/04; C08F8/00*; (IPC1-7): C08F8/04  
- **European:**  
**Application number:** JP19810101310 19810701  
**Priority number(s):** JP19810101310 19810701

**Report a data error here**

**Abstract of JP58005304**

**PURPOSE:**To obtain a hydrogenated polymer excellent in weather resistance, heat resistance, etc., under a mild hydrogenation condition within a short time, by hydrogenating a diene polymer with the aid of a hydrogenation catalyst comprising a noble metal colloid in methanol. **CONSTITUTION:**A noble metal compound such as palladium chloride or chloroplatinic acid is dissolved in methanol. A noble metal colloid is formed by adding an alkali metal methoxide (e.g., sodium methylate) or a reagent capable of forming an alkali metal methoxide in the system, e.g., sodium hydroxide, and a polar group-containing high-molecular compound (e.g., polyvinyl pyrrolidone) serving as a protective colloid to the above-produced solution to reduce the noble metal compound to the metal. The purpose hydrogenated polymer is obtained by hydrogenating a diene polymer (e.g., polyisoprene) in the presence of a hydrogenation catalyst comprising a methanol solution of the resulting noble metal colloid.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—5304

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 8/04

識別記号

庁内整理番号  
6946—4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)1月12日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 水添重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭56—101310

⑰ 出 願 昭56(1981)7月1日

⑱ 発 明 者 森田英夫

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 府川伊三郎

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 平井英史

東京都目黒区祐天寺1丁目14番  
10号

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

明 細 書

1. 発明の名称

水添重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

貴金属化合物のメタノール溶液を、アルカリ金属メトキシドまたは系内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬および保護コロイドとしての極性基をもつ合成高分子化合物の存在下に加熱することにより、該貴金属化合物を金属に還元して得られるメタノール中の貴金属コロイドをジエン系重合体の水添触媒として使用することを特徴とする水添重合体の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノール中の貴金属コロイドを水添触媒とする水添重合体の製造方法に関するものである。

重合体中に不飽和結合を有するジエン系重合体は、熱安定性、耐熱性および耐オゾン性が劣り、これを改良する方法として該重合体を水添する方法が知られている。

かかる重合体の水添に使用される触媒としては、

(1) ニッケル、コバルトの有機塩またはアセチルアセトン塩と、有機アルミニウム等の還元剤を溶液中で反応して得られるいわゆるチーグラータイプの均一系触媒と、(2) ニッケル、パラジウム、ルテニウム等の金属を一般にカーボン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒やチーニッケル等の不均一系触媒などが知られている。

前者のチーグラータイプの均一触媒は、不均一系触媒に比べ、低い温度と低い水素圧の緩かな水添条件で反応が進む特徴があり、また共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素共重合体を水添する際に共役ジエン部分を選択的に水添することが可能である。

しかしながら、この触媒は発火性の有機アルミニウムを原料として使用すること、又触媒自体が空気、水、その他極性化合物に敏感で失活しやすく、水添に使用する重合体や溶液中から、これらの失活の原因となる不純物をあらかじめ除去した

り、水素反応を空気、水を十分断つて行う必要がある等、取り扱いが難しく、複雑となる。

又、水素反応の際に、重合体中に溶解に不溶のゲルが生じやすいことも、この触媒の欠点の一つである。

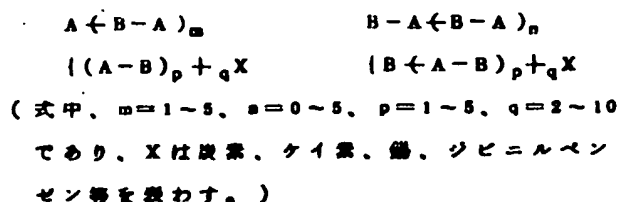
一方、不均一系触媒は一般に活性が低く、水素反応条件は高温、高圧の厳しい条件となる。とくに、触媒と重合体が接触して反応が進むため、重合体では大きな立体障害を受けて水素しにくい。水素反応を促進するためには、特に高温かつ高圧での反応が必要となるが、この際、重合体の分解やゲル化が起りやすい。

又、一般に不均一系触媒では水素の選択性がなく、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素共重合体を水素すると共役ジエン部とビニル置換芳香族炭化水素部が同時に水素される。水素の通常の目的は共役ジエン部の不飽和結合を無くし、耐候性と熱安定性を改良することにあるので、芳香環部分まで水素することはメリットがなく、水素消費量が増える不利を招くものである。

- 3 -

エン共重合体、ステレンーイソブレン共重合体、NBHである。

このうち、特に共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素のブロック共重合体は、熱可塑性弾性体として、加硫せずに使用されるため、耐候性と熱安定性の劣る点が問題となっており、水素によつてこれら物性を改善することの、工業的意義は極めて大きい。かかるブロック共重合体とは少なくとも一つのビニル置換芳香族炭化水素を主とした重合体ブロックAと少なくとも一つの共役ジエンを主とした重合体ブロックBを有する共重合体で、たとえば次のような一般式で示される。ブロックAには少量の共役ジエンが、またブロックBには少量のビニル置換芳香族炭化水素が含まれていてもよい。



- 5 -

本発明者らは、かかる問題点を解決すべく、鋭意検討した結果、取り扱い容易なメタノール中の貴金属コロイドを触媒としてジエン系重合体を水素すると、種かな水素条件においても、極めて速い速度で水素反応が選択的に進み、かつ得られた水素重合体はゲルがほとんど含まれていないことを見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、貴金属化合物のメタノール溶液を、アルカリ金属メトキシドまたは系内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬および保護コロイドとしての極性基をもつ合成高分子化合物の存在下に加熱することにより、該貴金属化合物を金属に還元して得られるメタノール中の貴金属コロイドを<sup>(ジエン系重合体の)</sup>水素触媒として使用することを特徴とするジエン系重合体の水素方法である。

本発明に用いられるジエン系重合体としては、共役ジエン重合体、共役ジエンとビニル置換芳香族炭化水素の共重合体、共役ジエンとアタリロニトリルとの共重合体が含まれる。たとえば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ステレンーブタジ

- 4 -

一般式  $A \leftarrow (B-A)_m$ 、 $B-A \leftarrow (B-A)_n$  で示される直鎖状重合体は、有機アルカリ金属触媒を用い、共役ジエン単量体とビニル置換芳香族炭化水素単量体を逐次添加して重合することにより製造できる。

また、 $\{(A-B)_p + qX\}$  と  $\{(B \leftarrow A-B)_p + qX\}$  で示される分岐型、ラジアル型あるいは星型のブロック共重合体は、上記の方法でつくつたブロック共重合体のリビング末端を、ハロゲン化炭化水素、四塩化ケイ素、四塩化スズ、ジビニルベンゼン等のカップリング剤でカップリングすることにより製造できる。

かかるブロック共重合体中のビニル置換芳香族炭化水素重合体の含有量は好ましくは10ないし80%である。

さらに好ましくは、本発明に使用されるブロック共重合体は、ステレンーブタジエン共重合体あるいはステレンーイソブレン共重合体であり、前者についてはブタジエン部分のミクロ構造がビニル結合30~70%、1,4-結合(シス結合とトラ

- 6 -

ンス割合) 70~80%である。これらのブロック共重合体は、水添した後、オレフィン部分がゴム弾性を有するため、工業的価値が高いばかりでなく、水添重合体の溶液が均一で粘度が低く、水添反応がしめくかつ水添重合体と触媒及び溶媒との分離が容易となる。

本発明に用いられるジエン系重合体のうち、工業的意義の大きいその他のものとしては、ポリイソブレンとハイビニルのポリブタジエンが上げられる。後者は、ブタジエン部のマイクロ構造がビニル割合 80~70%、1,4-割合(シス割合とトランス割合) 70~80%のポリブタジエンであり、この範囲のポリブタジエンの水添物は、エチレン-ブタレンの共重合体ゴムとなり、エチレン-プロピレンゴム類似のオレフィン系ゴムが得られるため工業的価値が高いばかりでなく、水添重合体の溶液が均一で粘度が低いため、水添反応がしめくかつ水添重合体と触媒及び溶媒との分離が容易となる。

本発明に使用される共役ジエン系重合体の分子

- 7 -

塩、ポリエチルアクリレート、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリメチルアクリルアミド、ポリアリルアルコール、ポリビニルアルコールの部分アセチル化物、ポリ無水マレイン酸、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルベンゾイミダゾール、ポリメチルビニルイミダゾールである。特にポリビニルピロリドンが好都合に使用される。かかる高分子化合物の重合度は約 10~5,000 が適当である。本発明に用いられるアルカリ金属メトキシドとしては、ナトリウムメチラートまたはカリウムメチラートの使用が好ましく、また系内でアルカリ金属メトキシドを生成し得る試薬としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等アルカリ金属水素化物、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、水素化リチウム等のアルカリ金属水素化物、ナトリウムアミド、カリウムアミド等のアルカリ金属アミドまたはナトリウムエチラート、カリウムエチラート、ナトリウムプロピラート、カリウムプロピラート等の炭素数 2 以上の種々のアルカリ金

- 9 -

属は、1,000 ないし 1,000,000 である。

本発明に使用される貴金属コロイドとしては、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、白金、ルテニウム、金および銀のコロイドがあげられる。

本発明の貴金属コロイドの製造に使用される貴金属化合物は、メタノール可溶性の化合物の形、たとえば、塩化ロジウム(III)、塩化パラジウム(II)、塩化イリジウム酸塩、酸化オスミウム(III)、塩化白金酸、塩化金酸、硝酸銀、塩化ルテニウム(IV)等の形で使用される。

他性基をもつ合成高分子化合物としては、メタノールに可溶性であり、保護コロイドとして通常使用される型のもの、たとえばポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンとビニルアセテート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステレン、メチルメタアクリレート、ビニルイミダゾール等のモノマーとの(グラフト)共重合体、ポリメチルビニルエーテル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸のトリエチルアンモニウム

- 8 -

属アルコラートを使用し得る。

本発明に使用される貴金属コロイドは、貴金属化合物、保護コロイドとしての高分子化合物およびアルカリ金属メトキシドまたはこれを生成し得る試薬をいずれもメタノール中に溶解し、この混合物を加熱して貴金属を還元することにより製造できる。また、この時メタノールに他の溶媒、テトラヒドロフラン、トルエン等を、貴金属化合物や高分子化合物が沈殿しない程度の量を加え、混合溶媒中で貴金属コロイドを合成してもよい。

本発明の水添反応に使用される溶媒としては、ジエン重合体を溶解する各種溶媒、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族飽和炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等のエーテル及びそれらの混合物が使用される。触媒として使用される貴金属コロイドは通常メタノール溶液となつているため、メタノールと親和性のある溶媒、テトラヒドロフラ

- 10 -

ン、トルエン、ベンゼン等の使用が好ましい。メタノールは、共役ジエン系重合体の貧溶媒であるから、加熱中のメタノールと水添溶媒の比率は適当に選択し、共役ジエン系重合体が沈殿しないようにしなければならない。

さらに、一般に水添溶媒は保護コロイドとして的高分子化合物たとえばポリビニルピロリドンの貧溶媒であるので、加熱中のメタノールに対する水添溶媒の比率を余り上げると、該高分子化合物が沈殿してしまうので、適当な比率を選択する必要がある。

本発明の水添温度は120℃以下、好ましくは100℃以下で行われる。室温でも十分に速い速度で水添反応は進行する。共役ジエン-ビニル芳香族炭化水素共重合体を水添すると、温度によらず共役ジエン部分のみが選択的に水添され、芳香族は水添されない。

使用される水素の圧力は、常圧ないし200kg/cm<sup>2</sup>である。

水添反応時間は、水添条件と所望の水添率に依

存するが、通常1分ないし50時間である。

水添触媒の量は、共役ジエン系重合体100部当り、貴金属重量として5重量部ないし0.001重量部の範囲であり、好ましくは1重量部以下である。一般に、触媒量が多くなるにつれて反応速度は速くなる。触媒は通常、水添反応の最初に全量加えるが、これを何回かに分けて加えたり、あるいは連続的に反応系に加えてもよい。

水添反応はバッチ方式、連続方式のどちらでもよい。

各種のアルコールおよびエーテルは、触媒を活性化する働きがあるので、ジエン系重合体の溶解性を特に低下させない範囲で、水添触媒の活性が低下した時に加えることにより、再び反応を促進することも可能である。

水添反応の進行は、水素吸収量で追跡することが可能で、所望の水添率に達したならば、系内の水素を窒素に置換して反応を停止する。

水添反応溶液は多量のメタノール中に投入すれば、水添重合体の白色沈殿が得られる。コロイド

- 11 -

- 12 -

触媒はメタノールに溶解性で沈殿しないので、水添重合体との分離は容易である。

水添重合体の水添率は、紫外線吸収スペクトル(UV)と赤外線吸収スペクトル(IR)あるいは核磁気共鳴スペクトル(NMR)から計算した。ステレン-ブタジエン共重合体の場合について、詳細な説明を行うと、まず250mμのステレン部分の紫外線吸収スペクトルより、水添前及び水添後の重合体のステレン含有量を計算する。本発明の触媒を使用した場合、一般に水添前後でステレン含有量は全く変わらず、したがって、ステレン部分は全く水添されないと結論した。ブタジエン部の水添率は、水添前後の重合体のIRスペクトルを使って690cm<sup>-1</sup>のステレン部の吸収を標準にして、ブタジエン部の724, 911, 967cm<sup>-1</sup>の吸収の変化から計算した。なお、ポリブタジエン等ではNMRによつて水添率を測定した。

以上のように、本発明によつてゲルの無いジエン系重合体の選択水添物を、取り扱い容易な触媒を用いて、穏かな反応条件で、短時間に得ること

が可能となり、その工業的意義は大きい。

本発明で得られる水添重合体は、耐熱性と熱安定性のすぐれた熱可塑性弾性体もしくは熱可塑性樹脂として、あるいは、耐熱性、熱安定性のすぐれたオレフィン系加硫ゴムとして使用される。また、該水添共重合体に安定剤、紫外線吸収剤、オイル、ファイラー、各種ゴムや樹脂等をブレンドして使用することも可能である。

以下、実施例を挙げ、本発明の具体的実施態様を示すが、これは本発明の趣旨をより具体的に説明するものであつて、本発明を限定するものではない。

#### 実施例1

##### (触媒の合成)

塩化ロジウム(III) (RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、日本エンゲルハルト製) 0.50gおよびポリビニルピロリドン(東京化成製、数平均分子量40,000) 8.56gを別々に300mlづつのメタノールに溶解する。この二液を混合後、40分間室温加熱してオレンジ色溶液とする。つぎに、濃度を保つたまま水酸化ナト

- 13 -

- 14 -

リウム 0.40g のメタノール溶液 100ml を 10 分間にわたり滴下し、さらに 30 分間連続加熱して、黒褐色均一なロジウムコロイド溶液（ロジウム金属/溶液 = 0.25g/1g）を得た。

#### （重合体の合成）

攪拌機付 10g のオートクレーブ中にシクロヘキササン 4,000g、ステレンモノマー 150g とローブチルリチウム 1.1g を加え、60℃、3 時間重合し、ついでブタジエンモノマー 700g とテトラヒドロフランをローブチルリチウム/テトラヒドロフラン（モル比）= 20 の割合で加え、40℃で 2 時間重合した。最後に 150g のステレンモノマーを添加し、60℃、3 時間重合した。得られた重合体は、ステレン含有量 30%、ブロックステレン含有量 29.5%、ブタジエン部分のマイクロ構造は、1・4-結合（シス及びトランス結合）が 55%、1・2-ビニル結合含有量が 45% で、数平均分子重約 6 万のステレン-ブタジエン-ステレン型 3 鎖ブロック共重合体であった。ポリマー溶液は大量のメタノール中に加え、ポリマーを沈殿させ

- 15 -

エンを使用する以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。その結果、反応溶液は反応開始前後共に不透明であったが、触媒の沈殿は認められなかった。反応開始から 10 分後には水素圧は 3.8kg/cm<sup>2</sup> に、30 分後の水素圧は 1.8kg/cm<sup>2</sup> まで低下した。30 分後の重合体の水素率は、ステレン部分 0%、ジエン部分 83% であつた。

#### 実施例 3

室温で 5kg/cm<sup>2</sup> の水素圧をかけたのち、水素反応温度を 80℃にする以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 20 分後の重合体の水素率は、ステレン部分 0%、ジエン部分 75% であつた。

#### 実施例 4

実施例 1 と同じ方法で水素反応を 20 分間行つたのち、ロジウムコロイド溶液 40ml とテトラヒドロフラン 100ml を追加し、反応系を再び 5kg/cm<sup>2</sup> まで加圧し、60 分間水素反応を行つた。得られた重合体の水素率は、ブタジエン部 98%、ステレン部 0% であつた。水素された重合体を圧

- 17 -

分離し、真空乾燥した。

#### （水素反応）

上記ロジウムコロイド溶液 40ml と、上記ステレン-ブタジエン共重合体 10g をテトラヒドロフラン 200ml に溶解した溶液を混合した。混合液は均一透明な黒褐色溶液であつた。ロジウム金属/ポリマーの重量比は 0.1/100 である。この混合溶液を 10g のオートクレーブに仕込み、系内を真空置換した後、水素置換する。ついで、水素圧を 5kg/cm<sup>2</sup>（ゲージ圧、以下同じ）に上げ、攪拌しながら室温（約 18℃）で水素反応を行つた。反応開始から 10 分後には水素圧は 3.6kg/cm<sup>2</sup> に、20 分後には 2.2kg/cm<sup>2</sup> まで低下したので反応を停止した。反応溶液から水素重合体を分離し、水素率を測定したところ、ステレン部分の水素率は 0%、ジエン部分の水素率は 72% であつた。また、水素重合体中には全くゲルは認められず、重合体はトルエンに完全に溶解した。

#### 実施例 2

実施例 1 のテトラヒドロフランのかわりにトル

- 16 -

エンを成形し、物性を測定した結果、引張強度 320kg/cm<sup>2</sup>、伸び 900% の弾性体であつた。

#### 実施例 5

実施例 1 のテトラヒドロフラン 200ml のかわりに、テトラヒドロフラン 100ml とシクロヘキササン 100ml の混合溶液を用いる以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から 20 分後の水素率は、ブタジエン部 70% であつた。これにメタノール 20ml を反応系に滴下した。ついで、反応系を再び 5.0kg/cm<sup>2</sup> にあげて水素反応を 20 分間行つたところ、水素率は、ブタジエン部 85% まで向上し、反応溶液は反応全期間を通じて透明均一であつた。

#### 実施例 6

実施例 1 のテトラヒドロフランのかわりにノルマルヘキササンを使用し、80℃で水素反応を行つた以外は、実施例 1 と同じ方法で水素反応を行つた。反応溶液は、黒色透明の重合体溶液相と褐色均一の溶液相の 2 相に分離するが、攪拌すると溶液相は非常に細かい液滴となり重合体溶

- 18 -

液相に分散する。反応終了後撹拌を停止し、しばらく静置すると2相に分離するので、重合体を触媒から分離した。

反応開始から1時間後の水素率は、ブタジエン部40%であり、ステレン部分は水素されなかつた。ブタジエン部のうち、1・2-ビニル結合がほぼ100%選択的に水素された。

#### 実施例7

##### (重合体の合成)

撹拌機付10gのオートクレーブ中にヘキサン4,000g、ブタジエンモノマーとローブテルリチウム1.1g及びテトラヒドロフランをローブテルリチウム/テトラヒドロフラン(モル比)=20の割合で加え、40℃で2時間重合した。得られた重合体は、1・4-結合(シス及びトランス結合)が54%、1・2-ビニル結合含有量46%で、数平均分子量が約7万のブタジエン重合体であつた。このポリマー溶液を乾燥した。

##### (水素反応)

実施例1のステレン-ブタジエン共重合体にか

- 19 -

と、テトラヒドロフラン80ccとシクロヘキサン40ccの混合溶液とを混合した。混合した液は、均一透明な黒褐色溶液であつた。ロジウム金属/ポリマーの重量比は1/100である。この溶液を、水素圧5kg/cm<sup>2</sup>で、室温で5分間水素反応を行つて停止した。水素率は、ブタジエン部88%、ステレン部0%であつた。

#### 実施例8

##### (触媒の合成)

塩化パラジウム(II)(PdCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、日本エンゲルヘルド製)0.928gとポリビニルピロリドン12.7gを別々に300ccずつのメタノールに溶解する。この二液を混合し、さらにテトラヒドロフラン150ccを加えたのち、2時間室温で加熱し、つぎに室温を保つたまま水酸化ナトリウム0.56gのメタノール溶液50ccを30分間にわたり滴下し、さらに30分間室温で加熱して、黒褐色均一のパラジウムコロイド溶液(パラジウム金属/溶液=0.924g/1g)を得た。

##### (水素反応)

- 21 -

えて上記のブタジエン重合体を用いる以外は、実施例1と同じ方法で水素反応を行つた。反応開始から30分後の水素率は69%であつた。

#### 実施例9

##### (触媒の合成)

塩化ロジウム(III)(RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、日本エンゲルヘルド製)1.0gおよびポリビニルピロリドン(東京化成製、平均分子量40,000)17.1gを別々に360ccずつのメタノールとテトラヒドロフランの混合溶液(メタノール/テトラヒドロフラン(容積比)=100/260)に溶解する。この二液を混合後、30分間室温で加熱してオレンジ溶液とする。つぎに室温を保つたままナトリウムメタレート1gのメタノール溶液40ccを8分間にわたり滴下し、さらに完全に黒褐色に変化するまで20分間室温で加熱して均一なロジウムコロイド溶液(ロジウム金属/溶液=0.548g/1g)を得た。

##### (水素反応)

上記ロジウムコロイド溶液200ccと、実施例1で合成したステレン-ブタジエン共重合体10g

- 20 -

実施例1のロジウムコロイド溶液にかえて上記パラジウムコロイド溶液を使用する以外は、実施例1と全く同じ方法で水素反応を行つた。30分後のブタジエン部分の水素率は、71%であつた。

#### 実施例10

##### (触媒の合成)

塩化イリジウム酸ナトリウム(NaIrO<sub>4</sub>・xH<sub>2</sub>O、米山薬品製)0.50gおよびポリビニルピロリドンを用い、アルカリとして水酸化ナトリウムを添加して実施例1の触媒の合成と同一の操作で黒褐色均一のイリジウムコロイド溶液(イリジウム金属/溶液=0.50g/1g)を得た。

##### (水素反応)

実施例1のロジウムコロイド溶液にかえて上記イリジウムコロイド溶液を用いる以外は、実施例1と全く同じ方法で水素反応を行つた。30分後のブタジエン部分の水素率は、63%であつた。

#### 比較例1

実施例7で合成したブタジエン重合体10gをテトラヒドロフラン300ccに溶解し、ロジウムカ

- 22 -

平均分子量が約6万のブロックポリマーであつた。

(水添反応)

実施例1のステレンーブタジエン共重合体にかえて上記ラジアル型のブロックポリマーを用いる以外は、実施例1と同じ方法で水添反応を行つた。反応開始から40分後の水添率は、65%であつた。

実施例12

(重合体の合成)

攪拌機付10gのオートクレーブ中にヘキサシアン4,000g、イソブレンモノマー1000g及びn-ブチルリチウム1.1gを加え、40℃で2時間重合を行つた。得られた重合体は、数平均分子量が約68,000のポリイソブレンであつた。

(水添反応)

実施例1のステレンーブタジエン共重合体にかえて上記ポリイソブレンを用いる以外は、実施例1と同じ方法で水添反応を行つた。反応開始から40分後の水添率は68%であつた。

ーボン(日本エンゲルハルト製、ロジウム5%担持)2gを加え、水素圧5kg/cm<sup>2</sup>、温度(約18℃)で水添反応を行つた。ロジウム金属/ポリマーの重量比は1/100となる。6時間反応後の水添率は30%であつた。

実施例11

(重合体の合成)

攪拌機付10gのオートクレーブ中にシクロヘキサシアン4,000g、ステレンモノマー300gとn-ブチルリチウム4.4gを加え、60℃で3時間重合し、ついでブタジエンモノマー700gとテトラヒドロフランを、n-ブチルリチウム/テトラヒドロフラン(モル比)≒20の割合で加え、60℃で3時間重合した。最後にn-ブチルリチウムの1/4モルの塩化ケイ素を加えてカプリングさせ、ラジアル型のブロックポリマーを得た。得られたポリマーは、ステレン含有量30%、ブロックステレン含有量29%、ブタジエン部分のシクロ構造は、1・4-結合(シス及びトランス結合)が57%、1・2-ビニル結合含有量が43%で数

- 23 -

実施例13

(重合体の合成)

攪拌機付10gのオートクレーブ中にシクロヘキサシアン4,000g、ステレンモノマー150gとn-ブチルリチウム1.1gを加え、60℃で3時間重合し、ついでイソブレンモノマー700gを加え、40℃で2時間重合した。最後に150gのステレンモノマーを添加し、60℃で3時間重合を行つた。得られた重合体は、ステレン含有量30%、数平均分子量が約6万のステレンーイソブレンーステレン3重ブロック共重合体であつた。

(水添反応)

実施例1のステレンーブタジエン共重合体にかえて、上記ステレンーイソブレンーステレン3重ブロック共重合体を用いる以外は、実施例1と同じ方法で水添反応を行つた。反応開始から40分後の水添率は、64%であつた。

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 28 -

- 24 -